



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 101 43 949 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
B 01 F 17/42
C 14 C 9/02

21 Aktenzeichen: 101 43 949.0
22 Anmeldetag: 7. 9. 2001
43 Offenlegungstag: 27. 3. 2003

DE 101 43 949 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

74 Vertreter:
Patentanwälte Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann
Huhn, 68165 Mannheim

72 Erfinder:
Pabst, Gunther, Dr., 68165 Mannheim, DE; Seitz,
Andreas, 67134 Birkenheide, DE; Lunkwitz, Ralph,
Dr., 67434 Neustadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Emulgatorzusammensetzung und fogging-arme, hochauszehrende Fettungsmittel, ihre Herstellung und Verwendung
- 57 Beschrieben wird eine Emulgatorzusammensetzung, die sich insbesondere für die Herstellung von fogging-armen, hochauszehrenden Fettungsmitteln eignet, die so erhaltenen und bevorzugte Fettungsmittel und die Verwendung der Emulgatorzusammensetzung und der Fettungsmittel bei der Herstellung von Leder.

DE 101 43 949 A 1

[0001] Die vorliegenden Erfindung betrifft eine Emulgatorzusammensetzung, die sich insbesondere für die Herstellung von fogging-armen, hochauszehrenden Fettungsmitteln eignet, die so erhaltenen Fettungsmittel und die Verwendung der Emulgatorzusammensetzung und der Fettungsmittel bei der Herstellung von Leder sowie die hergestellten, fogging-armen Leder.

[0002] Fettungsmittel dienen bei der Lederherstellung zur Weichmachung des Leders, zur Steigerung seiner Fülle und Festigkeit und zur Schutzwirkung gegen Nässe, Schmutz, und chemische Einflüsse von außen. (siehe H. Herfeld, "Bibliothek des Leders", Bd. 4, (1985), S. 13ff.). Handelsübliche Fettungsmittel stellen Produkte dar, die in der Regel aus chemisch modifizierten nativen Fetten, fette Ölen, Wachsen, Harzen und deren Derivate und/oder Erdölfraktionen und deren Folgeprodukte bestehen (siehe II. Herfeld, "Bibliothek des Leders", Bd. 4, (1985), S. 59ff.).

[0003] Handelsübliche Fettungsmittel bestehen in der Regel aus fettenden Substanzen, wie nativen Fetten, fetten Ölen, Wachsen, Harzen und deren Derivaten und/oder Erdölfraktionen und deren Folgeprodukten, und wachsartigen Produkten wie "Wollfett", in roher, gereinigter und/oder zubereiteter (Lanolin) Form. Die fettenden Substanzen können gewünschtenfalls chemisch modifiziert sein, d. h. in einer abgewandelten chemischen Struktur vorliegen.

[0004] Meist werden Kombinationen von unmodifizierten fettenden Substanzen, sogenannten Neutralfetten, und chemisch modifizierten fettenden Substanzen zu Fettung eingesetzt.

[0005] Die chemische Modifizierung der fettenden Stoffe besteht in der Regel darin, daß die in diesen Stoffen enthaltenen Doppelbindungen zumindest teilweise Additionsreaktionen oder Oxydationsreaktionen unterworfen werden. Häufig ausgeführte Modifizierungen bestehen beispielsweise in der Addition von Sulfiten, wobei Sulfonsäuregruppen in die Fettsubstanz eingeführt werden, oder in der Luftoxydation, wobei Sauerstofffunktionen eingeführt werden und teilweise auch Oligomerisationen eintreten. Es sind aber auch (Teil-)Verseifung der Fettstoffe, Umesterungen und dergleichen Modifizierungsreaktionen möglich.

[0006] Ziel dieser chemischen Modifizierungen ist es, die Anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften der fettenden Stoffe, wie zum Beispiel Hydrophilie, Hydrophobie, Löslichkeit Dispergiervermögen, Penetrations- und Verankerungseigenschaften, speziellen Einsatzzwecken bzw. den Forderungen der Anwender optimal anzupassen.

[0007] In der Praxis von besonderer Bedeutung ist die Modifizierung durch partielle Sulfit-Addition (Einführung von Sulfonsäuregruppen) und die partielle Oxydation. Durch die Kombination zumindest dieser Modifizierungsmaßnahmen lassen sich eine Reihe wertvoller anwendungstechnischer Eigenschaften, insbesondere die Hydrophilie, das Penetrationsvermögen und die Verankerungseigenschaften beeinflussen.

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Lederbehandlungsmittel für die Herstellung von Ledern mit geringen Gehalten an flüchtigen Bestandteilen, insbesondere für hochwertige Autopolsterleder, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und ihre Verwendung bei der Herstellung fogging-armer Leder. Autopolsterleder müssen bestimmte Kriterien erfüllen. Wesentlich ist einerseits die Weichheit, andererseits die Echtheit gegenüber Licht und Wärmeeinflüssen und schließlich das sogenannte Foggingverhalten. Die DIN 75 201 definiert Fogging als Kondensation von verdampften flüchtigen Bestandteilen aus der Fahrzeuginnenausstattung an den Glasscheiben, insbesondere an der Windschutzscheibe. In derselben Norm werden auch ein gravimetrisches und ein reflektometrisches Verfahren zur Charakterisierung des Fogging-Verhaltens von Leder beschrieben.

[0009] In der EP 498 634 A2 werden spezielle Polymere für die Herstellung von sogenannten low fogging Ledern empfohlen, wobei die wäßrigen Dispersionen im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln sind und ein amphiphiles Copolymer enthalten, welches aus einem überwiegenden Anteil von mindestens einem hydrophoben Monomeren und einem geringen Anteil von mindestens einem hydrophilen Monomeren besteht. Die Behandlung der Leder mit diesen Dispersionen führt bei einem gravimetrischen Test nach DIN 75 201 zu guten Resultaten. Reflektometrische Untersuchungen wurden nicht offenbart.

[0010] Die Herstellung dieser amphiphilen Copolymeren erfolgt vorzugsweise in einer wäßrigen Emulsionspolymerisation. Hieraus ergeben sich jedoch aufgrund der unterschiedlichen Hydrophilie der einzusetzenden Monomeren naturgemäß zu Problemen beim Copolymerisationsverhalten, was im Extremfall dazu führen kann, dass die Monomere in unerwünschter Weise jeweils für sich Homopolymerisate bilden. Eine weitere Folge der an sich ungünstigen Lösungsverhältnisse ist eine aufwendige Nachbearbeitung zur Zerstörung von Restmonomeren. Zur Erzielung einer guten Emulsionsstabilität ist es außerdem erforderlich, eine ausreichende Menge eines Emulgators (in den angeführten Beispielen wurde Laurylsulfat verwendet) hinzuzufügen, was bei der Lederbearbeitung zu Abwasserproblemen führen kann.

[0011] In der EP 466 392 B1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren beschrieben, die sowohl seitenständige hydrophobe Gruppen als auch seitenständige alkoxylierte Gruppen enthalten, die durch eine Derivatisierung von Polymeren nach dem eigentlichen Polymerisationsprozess nach üblichen Verfahren erhalten werden. So werden bevorzugt Polymere aus einfachen Monomeren wie Acrylamid und/oder Acrylsäure durch herkömmliche Polymerisation hergestellt und danach mit einer Mischung aus primären bzw. hydrophoben Aminen bzw. primären oder sekundären alkoxylierten Aminen derivatisiert. Die beschriebenen Polymeren werden als Verdickungsmittel und Schmutzlösemittel eingesetzt.

[0012] In der WO 98/10103 wird ein weiteres Verfahren beschrieben zur Herstellung von polymeren Fettungsmitteln durch Polymerisation von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Säurechloriden und/oder deren Anhydriden mit weiteren copolymerisierbaren wasserlöslichen Monomeren und mit copolymerisierbaren wasserunlöslichen Monomeren und anschließender Umsetzung der Polymeren mit Aminen. Nach DIN 75 201 B (Gravimetrie) werden für Leder, die mit den aufgeführten Beispielsprodukten behandelt worden sind, Fogging-Werte von 1,2 mg bzw. 1,5 mg gefunden; die mit den Vergleichsprodukten (Magnopal® SOF, fogging-armes Polymerfettungsmittel, und Chromopol® LFC, fogging-armes Fettungsmittel auf Basis von Fischölen, beide Stockhausen GmbH & Co. KG) behandelten Leder erzielen Fogging-Werte von 3,9 mg bzw. 3,5 mg. Die reflektometrischen Werte nach DIN 75 201 A der Beispielsprodukte sind 51% bzw. 55%, die der Vergleichsprodukte 34% bzw. 40%.

[0013] Auch in der US 5 348 807 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem ausgewählte amphiphile Copolymere, be-

stehend aus einem überwiegenden Anteil hydrophober und einem geringeren Anteil hydrophiler Baugruppen, als Lösungsmittelfreie fogging-arme Fettungsmittel verwendet werden. Zur Herstellung dieser Polymere werden als hydrophile Monomere sauer oder basisch substituierte Ester ungesättigter Carbonsäuren, wie z. B. sulfatoethyl-(meth-)acrylat oder dimethylaminoethyl-(meth-)acrylat eingesetzt: Als hydrophobe Monomere dienen beispielsweise länger-kettige Alkene oder (Meth-)Acrylsäure-(C₄-C₁₂)-alkylester oder Vinyl-ester von C₄ bis C₁₂-Carbonsäuren. Die Substanzen geben gute Fogging-Werte; es fehlen jedoch Angaben über die Badaus-zehrung.

[0014] Auch bei diesem Verfahren erfolgt die Herstellung der amphiphilen Copolymeren vorzugsweise durch wäßrige Emulsionspolymerisation. Dies führt jedoch aufgrund der unterschiedlichen Hydrophilie der einzusetzenden Monomere wieder zu den bei der Beschreibung der EP-A-498 634 bereits erwähnten Herstellungsproblemen.

[0015] Neben diesen Polymeren wird in der EP 0 753 585 B1 eine beschlagsarme Oberflächenbehandlung für Möbel-leder und das Verfahren beschrieben, bei dem speziell behandelte native Öle, die weniger als 3% von Fettsäurekomponenten mit weniger als 16 C-Atomen aufweisen, als Basis für Fettungsmittel fungieren. Verwendete native Öle sind So-jahohnen-, Lard-, Saflor- und Sonnenblumenöl. Die besagten nativen Öle werden zunächst destilliert, um die unerwünschten niedermolekularen Bestandteile zu entfernen und anschließend mit Hydrogensulfit oder Hydrogensulfat um-gesetzt, um die Emulgierbarkeit zu verbessern. Dann werden die (teil-)funktionalisierten Öle emulgiert und angewendet.

[0016] Aus ökologischen Gründen wächst die Forderung nach hochauszehrenden Fettungsmitteln. Um dieser Forde-rung gerecht zu werden, muß das Fettungsmittel möglichst vollständig vom Kollagen aufgenommen werden. Bei wet blue Halbfabrikaten wird das zumeist anionische Fettungsmittel durch die Chrom-(III)-Kationen fixiert. Bei wet white Halbfabrikaten, die ohne kationische Metallsalze hergestellt werden, fehlen diese Bindungsstellen. Dies führt dazu, daß bei Verwendung von handelsüblichen Fettungsmitteln, die nach dem Stand der Technik hergestellt werden, die Badaus-zehrung schlecht ist, d. h. die Restflotte einen hohen CSB-Wert besitzt. Durch chemische Modifizierung des Fettungsmit-tels wird nach dem Stand der Technik die Badaus-zehrung verbessert, was in der Regel durch ein Niederschlagen der Fet-tungskomponenten auf der Lederoberfläche geschieht. Dies hat zur Folge, daß die Verbindungen schlecht im Leder fi-xiert sind und somit Leder mit hohen Fogging-Werten nach DIN 75 201 erhalten werden.

[0017] Allen oben beschriebenen Verfahren nach dem Stand der Technik ist gemeinsam, daß bei ihnen entweder Poly-mere oder Fettungsmittel auf Basis chemisch modifizierter nativer Öle eingesetzt werden und daß es sich bei diesen Pro-dukten um spezielle, relativ eng begrenzte Stoffklassen handelt. Außerdem lassen alle diese Verfahren den Umwelt-aspekt in Hinblick auf eine möglichst gute Flottenaus-zehrung völlig außer acht.

[0018] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Fettung von Leder zu finden bzw. ein Fet-tungsmittel zu entwickeln, welches diese Nachteile des Standes der Technik nicht mehr besitzt.

[0019] Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass man die Nachteile des Standes der Technik durch den Einsatz ei-ner neuen Emulgatorzusammensetzung bzw. einer Fettungsmittelmischung der unten angegebenen Zusammensetzung überwinden kann.

[0020] Besonders vorteilhafte Effekte ergeben sich, wenn die erfindungsgemäßen Emulgatoren in Kombination mit weiter unten beschriebenen, speziell modifizierten Fettungsmitteln eingesetzt werden.

[0021] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Emulgatorzusammensetzung umfassend drei Kompen-ten A, B und C, wobei die Komponente A ein mit 4 bis 12 AO-Einheiten alkoxylierter C₆ bis C₁₄ Alkanol, oder ein Gemisch mehrerer solcher Alkanole,

die Komponente B ein mit 15 bis 40 AO-Einheiten alkoxyliertes C₁₂-C₂₄ Fettalkoholgemisch und

die Komponente C ein mit 50 bis 100 AO-Einheiten alkoxyliertes C₁₂ bis C₂₄ Fettalkoholgemisch ist.

[0022] Bei den AO-Einheiten handelt es sich zweckmäßigerweise um Alkylenoxidbausteine mit 2 bis 4, vorzugsweise mit 2 bis 3 C-Atomen. Die Bausteine der Polyetherketten können alle gleich oder verschieden sein und sofern sie ver-schieden sind – können sie statistisch oder blockweise angeordnet sein.

[0023] Die Gewichtsanteile der Komponenten in der Emulgatorzusammensetzung betragen für die Komponente A: 20 bis 60, vorzugsweise 25 bis 50, insbesondere 28 bis 40 Gew.-%, für die Komponente B: 20 bis 70, vorzugsweise 25 bis 60, insbesondere 30 bis 45 Gew.-% und für die Komponente C: 10 bis 50, vorzugsweise 15 bis 40, insbesondere 22 bis 32 Gew.-% vom Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0024] Vorzugsweise weist der alkoxylierte Alkanol bzw. das alkoxylierte Alkanolgemisch der Komponente A im Mit-tel 8 bis 12 C-Atome, insbesondere 10 C-Atome, das alkoxylierte Alkanolgemisch der Komponenten B und C im Mittel 14 bis 20 C-Atome, insbesondere 16 bis 18 C-Atome, auf.

[0025] Bevorzugt sind ferner Emulgatorzusammensetzungen, in denen die Komponente A 5 bis 10 AO-Einheiten, die Komponente B 20 bis 30 AO-Einheiten und die Komponente C 50 bis 100 AO-Einheiten aufweist.

[0026] Alkoxylierte länger-kettige und langkettige Alkohole sind bekannt. Sie werden erhalten durch Umsetzung der entsprechenden Alkanole bzw. Alkanolgemische, wie sie in der Fettalkoholen vorliegen, mit den gewünschten Molmen-gen der Alkylenoxyde wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid. Je nach dem, wie die Alkylenoxide den Ansätzen zu-dosiert werden, können gezielt statistische oder blockartige Polyetherketten erzeugt werden. Die Umsetzung kann durch geringe Mengen Wasser und/oder Alkali katalysiert werden.

[0027] Die erfindungsgemäßen Emulgatorzusammensetzungen werden durch Mischen der Komponenten unter Rüh-ren und gegebenenfalls leichter Erwärmung hergestellt.

[0028] Sie können gewünschtenfalls durch Wasserzusatz in Lösungen überführt werden, die je nach den Wünschen der Anwender zweckmäßigerweise einen Festkörpergehalt von ca. 40 bis 80 Gew.-% haben. Selbstverständlich können für spezielle Zwecke auch andere Konzentrationen der erfindungsgemäßen Emulgatorzusammensetzungen bereitgestellt werden.

[0029] Die Erfindung betrifft ferner Fettungsmittel zur Fettung von Leder umfassend eine oder mehrere, gegebenen-falls modifizierte, native Fettungskomponenten und/oder gegebenenfalls einer synthetischen Fettungskomponente, ins-besondere einer polymeren Fettungskomponente, Emulgatoren und gegebenenfalls Verdünnungsmittel, insbesondere

Wasser, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie eine der oben beschriebenen Emulgatorzusammensetzungen enthalten.
[0030] In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Fettungsmittel 2 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Emulgatorzusammensetzung.

[0031] Besondere Vorteile ergeben sich, wenn Fettungsmittel eingesetzt werden, in denen die erfindungsgemäße Emulgatorzusammensetzung mit einer Fettungskomponente kombiniert werden, die mindesten ein durch Oxydation und Sulfittierung chemisch modifiziertes Neutralöl umfaßt, wobei ein relativ hoher Oxydationsgrad mit einem relativ niedrigen Sulfittierungsgrad kombiniert sind.

[0032] Als Neutralöle kommen im Prinzip alle üblichen nativen Öle mit einem ausreichenden Gehalt an Doppelbindungen in Betracht. Zweckmäßigerweise dienen als native Fettungskomponenten Fettstoffe pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, insbesondere Glyceride natürlicher Fettsäuren mit einem ausreichenden Anteil ungesättigter Säuren.

[0033] Gut geeignete Fettstoffe sind pflanzliche und tierische Fette und Öle mit einer Jodzahl von ca. 10 bis ca. 200. Im unteren Abschnitt dieses Bereichs finden sich z. B. Stearin und Tungöl, im oberen Abschnitt insbesondere die Fischöle und das Chaulmoograöl.

[0034] Die Auswahl der Fettstoffe richtet sich unter anderem auch danach, für welchen speziellen Zweck die erfindungsgemäße Mischung eingesetzt werden soll. So kann sich z. B. der Einsatz von Fischölen für die Herstellung von Feinlederwaren verbieten, wegen des diesen Fetten anhaftenden Geruchs.

[0035] Bevorzugt sind Fettstoffe mit Jodzahlen von ca. 30 bis ca. 120, insbesondere von 40 bis 85.

[0036] Beispiele für besonders bevorzugte Fettstoffe sind Talgsorten unterschiedlicher Genese, Knochenöl, Nitöl, Klauenöl, Lardöl, Triolein, Rapsöl, Olivenöl, Nußöl und Ricinusöl.

[0037] Die Sulfittierungsprodukte bzw. Oxydationsprodukte der ein- oder mehrfach ungesättigten Fettstoffe bilden sich durch die Reaktion der in den Fettstoffen vorhandenen olefinischen Doppelbindungen mit den Sulfittierungs- und/oder Oxydationsreagenzien. Dabei können alle in den Fettstoffen vorhandenen Doppelbindungen oder nur ein Teil derselben in Reaktion treten.

[0038] Besonders günstig für den erfindungsgemäßen Einsatz sind beispielsweise Fisch- und Rapsöl.

[0039] Ein relativ hoher Oxydationsgrad im Sinne dieser Erfindung liegt vor, wenn Δd , der Unterschied der spezifischen Gewichte des Öls oder Fettes vor und nach der Oxydation, im Bereich von 0,01 bis 0,1, vorzugsweise von 0,03 bis 0,05 liegt.

[0040] Ein relativ niedriger Sulfittierungsgrad im Sinne dieser Erfindung liegt dann vor, wenn das Neutralöl mit 2 bis 8, vorzugsweise mit 3 bis 5 Gew.-% seines Gewichts eines Sulfits, gerechnet als Natriumbisulfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$) umgesetzt worden ist.

[0041] Besonders bevorzugt sind somit erfindungsgemäße Fettungsmittel umfassend eine oder mehrere, gegebenenfalls modifizierte, native Fettungskomponenten und/oder gegebenenfalls einer synthetischen, zum Beispiel einer polymeren, Fettungskomponente, Emulgatoren und gegebenenfalls Verdünnungsmittel, insbesondere Wasser, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie eine der oben beschriebenen Emulgatorzusammensetzungen enthalten und die Fettungskomponenten ein relativ hoch oxydiertes, relativ niedrig sulfittiertes Neutralöl umfassen.

[0042] In der Regel enthalten die besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Fettungsmittel 80 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 95 Gew.-% Fettungskomponenten, wobei 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 25 bis 75 Gew.-% der Fettungskomponenten erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzende relativ hoch oxydierte, relativ niedrig sulfitierte Neutralöle sind.

[0043] Auch die erfindungsgemäßen Fettungsmittel können unverdünnt oder je nach den Wünschen der Anwender in Form wäßriger Emulsionen, zweckmäßigerweise mit Festkörpergehalten von 40 bis 80 Gew.-% bereitgestellt werden.

[0044] Die Komponenten der bevorzugten erfindungsgemäßen Fettungsmittel, nämlich die erfindungsgemäßen Emulgatorgemische und die relativ hoch oxydierten, relativ niedrig sulfitierten Neutralöle, können den Fettungsflotten natürlich auch in beliebiger Reihenfolge getrennt zugefügt werden. Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Fettung von Leder und Häuten durch Behandlung mit wäßrigen Flotten, die Fettungsmittel und Emulgatoren enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 25–75 Gew.-% der Fettungsmittel relativ hoch oxydierte, relativ niedrig sulfitierte Neutralöle sind und die Flotte 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 7,5 Gew.-% einer erfindungsgemäßen Emulgatorzusammensetzung enthält.

[0045] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der beschriebenen erfindungsgemäßen Emulgatorzusammensetzung, vorzugsweise in Kombination mit relativ hoch oxydierten, relativ niedrig sulfitierten Neutralölen, bei der Lederherstellung, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Emulgatorzusammensetzung vorzugsweise in Kombination mit relativ hoch oxydierten, relativ niedrig sulfitierten Neutralölen, zur Herstellung von Fettungsmitteln.

[0046] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Fettungsmittel dient zur Weichmachung des Leders, zur Steigerung seiner Fülle und Festigkeit und zur Schutzwirkung gegen Nässe, Schmutz, und chemische Einflüsse von außen.

[0047] Die Anwesenheit der erfindungsgemäßen Emulgatorzusammensetzungen in den Lederbehandlungsflotten führt zu einer sehr guten Badauszehrung und damit zu besonders niedrigen CSB-Werten bei gleichzeitig guter Verankerung der Fettungsmittel im Innern der Leder und damit zu niedrigen Fogging-Werten.

[0048] Die folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die Erfindung.

Beispiel 1

Herstellung einer erfindungsgemäßen Emulgatorzubereitung

[0049] In einem Rührkessel werden

- 180 kg eines mit 7 AEO-Einheiten ethoxylierten C_{10} -Alkanols,
 - 200 kg eines mit 25 AEO-Einheiten ethoxylierten C_{16} - C_{18} Fettalkohols und
 - 140 kg eines mit 80 AEO-Einheiten ethoxylierten C_{16} - C_{18} Fettalkohols
- bei 60 bis 80°C bis zur vollständigen Homogenisierung miteinander verrührt.

[0050] Die erhaltene Zubereitung ist in Wasser löslich. Sie kann entweder direkt oder in Form einer wässrigen Verdünnung (zweckmäßig sind 40–80 Gew.-%) bei der Lederherstellung eingesetzt werden.

Beispiel 2

Lederherstellung ohne Fettung

[0051] 100 Gewichtsteile Chromrindleder der Falzstärke 2,0 bis 2,2 mm werden in 100 Gewichtsteilen Wasser von 40°C eingelegt und durch Zusatz von Natriumformiat und Natriumhydrogencarbonat auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt. Das Leder wird bei 40°C 60 Minuten im Fass gewalkt und dann mit 200 Gewichtsteilen Wasser gewaschen.

[0052] Danach werden 100 Gewichtsteile Wasser von 40°C und 2 Gewichtsteile handelsüblicher Polymergerbstoff, 4 Gewichtsteile handelsüblicher Harzgerbstoff und 4 Gewichtsteile handelsübliche Mimosa zugesetzt. Man walkt 90 Minuten und färbt dann das Leder in der gleichen Flotte mit 1 Gewichtsteil eines handelsüblichen Lederfarbstoffs. Dann wird die Flotte abgelassen, 100 Gewichtsteile Wasser hinzugefügt und das Leder wie üblich 60 Minuten bei 50°C gewalkt.

[0053] Danach wird die Flotte mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,5 bis 3,8 eingestellt, das Leder kurz kalt gespült und wie allgemein üblich weiter bearbeitet.

[0054] Dann wird der Flotte eine 20 ml-Probe zur Bestimmung des CSB-Wertes entnommen.

[0055] Das erhaltene Leder ist gut gefärbt, von geringer Fülle und hart.

[0056] In der der Flotte entnommenen Probe wird (gemäß DIN 38 409-H43-1) der CSB-Wert und an dem erhaltenen Leder gemäß DIN 75 201 B der Foggingwert bestimmt. Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Beispiel 3

Lederherstellung mit Fettung, herkömmlich

[0057] 100 Gewichtsteile Chromrindleder der Falzstärke 2,0 bis 2,2 mm werden in 100 Gewichtsteilen Wasser von 40°C eingelegt und durch Zusatz von Natriumformiat und Natriumhydrogencarbonat auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt. Das Leder wird bei 40°C 60 Minuten im Fass gewalkt und dann mit 200 Gewichtsteilen Wasser gewaschen.

[0058] Danach werden 100 Gewichtsteile Wasser von 40°C und 2 Gewichtsteile handelsüblicher Polymergerbstoff, 4 Gewichtsteile handelsüblicher Harzgerbstoff und 4 Gewichtsteile handelsübliche Mimosa zugesetzt. Man walkt 90 Minuten und färbt dann das Leder in der gleichen Flotte mit 1 Gewichtsteil eines handelsüblichen Lederfarbstoffs. Dann wird die Flotte abgelassen und dem Leder 100 Gewichtsteile Wasser und entweder 4 Gewichtsteile eines handelsüblichen Lecithin-Lickers oder 6 Gewichtsteile eines der Fettungsmittelgemische A und B der in der Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung zugefügt und das Leder wie üblich 60 Minuten bei 50°C in dieser Flotte gewalkt.

[0059] Danach wird die Flotte mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,5 bis 3,8 eingestellt, das Leder kurz kalt gespült und wie allgemein üblich weiter bearbeitet.

[0060] Dann wird der Flotte eine 20 ml-Probe zur Bestimmung des CSB-Wertes entnommen.

[0061] Man erhält ein Leder mit sehr guter Färbung, guter Festnarbigkeit, bei gleichzeitig guter Fülle und mittlerer Weichheit. Die Lederoberfläche besitzt einen schmalzigen Griff.

[0062] In der der Flotte nach Abschluß der Fettungsdauer entnommenen Probe wird gemäß DIN 38 409-H43-1 der CSB-Wert und an dem erhaltenen Leder gemäß DIN 75 201 B der Foggingwert bestimmt. Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Zusammensetzung der Licker A und B

5	Fettungsmittel	Zusammensetzung	
		Handelsüblicher	Sulfit-Licker,
10		Lecithin-Licker,	[Gew.-%]
		[Gew.-%]	
15	A	33 Gew.-%,	Gemisch aus Fischöl und Rapsöl 40 : 60,
		bezogen auf	luftoxydiert bis $\Delta d = 0,01$ bis $0,1$, * und
20		Lickergemisch.	umgesetzt mit 4 Gew.-% (bezogen auf Ölgemisch)
			Natriumdisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).
25			[67 Gew.-%, bezogen auf Lickergemisch]
	B	33 Gew.-%,	Rapsöl, luftoxydiert bis $\Delta d = 0,01$ bis $0,05$, * und
30		bezogen auf	umgesetzt mit 4 Gew.-% (bezogen auf Ölgemisch)
		Lickergemisch	Natriumdisulfit.
35			[67 Gew.-%, bezogen auf Lickergemisch]

Beispiel 4

40 Lederherstellung mit Fettung, erfindungsgemäß

[0063] Das Beispiel 3 wird unter den gleichen Bedingungen und unter Einsatz der gleichen Gerbstoffe und der dort eingesetzten Lickergemische A und B wiederholt. Es werden jedoch zusätzlich zu den Lickergemischen der Flotte 5,2 Gewichtsteile der gemäß Beispiel 1 hergestellten Emulgatorzubereitung zugefügt. Die Fettung und Weiterbehandlung der Leder wird genau wie in Beispiel 3 beschrieben fortgesetzt.

45 [0064] Danach werden wie in den Beispielen 2 und 3 die CSB-Werte der Flottenprobe und die Foggingwerte des hergestellten Leders bestimmt.

[0065] Das hergestellte Leder hat die gleiche Qualität wie das gemäß Beispiel 3 erhaltene.

50 [0066] Die in den Beispielen 2 bis 4 erhaltenen Meßwerte für CSB und Fogging sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

55

60

65

Tabelle 2

Beispiel Nr./ (Licker)	CSB [mg O ₂ /l]	CSB relativ [%]	Fogging [mg] *	Fogging [mg in %] *
Beispiel 2, ohne Licker	6200	78	1,8	42
Beispiel 3, Nur Lecithin- Licker	7900	100	4,3	100
Beispiel 3, (Licker A)	21200	268	4,60	107
Beispiel 3, (Licker B)	28200	357	3,2	74
Beispiel 4, (Licker A)	4900	62	4,25	99
Beispiel 4, (Licker B)	6100	77	3,10	72

* Gravimetrische Bestimmung

[0067] Man erkennt eine enorme Verbesserung der Badauszehrung (Abnahme des CSB-Wertes auf ca. 25%) bei gleichzeitiger Abnahme bzw. Konstantbleiben der Foggingwerte. Das ist insofern bemerkenswert, weil normalerweise eine Reduktion im CSB-Wert sich erhöhend auf die Fogging-Werte auswirkt.

Patentansprüche

- Emulgatorzusammensetzung umfassend drei Komponenten A; B und C, wobei die Komponente A ein mit 4 bis 12 AO-Einheiten alkoxylierter C₆ bis C₁₄ Alkanol oder ein Gemisch mehrerer solcher Alkanole, die Komponente B ein mit 15 bis 30 AO-Einheiten alkoxyliertes C₁₂-C₂₄ Fettalkoholgemisch und die Komponente C ein mit 40 bis 100 AO-Einheiten alkoxyliertes C₁₂ bis C₂₄ Fettalkoholgemisch ist.
- Emulgatorzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Komponente A 20 bis 60 Gew.-%, der Komponente B 20 bis 70 Gew.-% und der Komponente C 10 bis 50 Gew.-% vom Gesamtgewicht der Zubereitung beträgt.
- Emulgatorzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A ein mit 4 bis 12 AO-Einheiten alkoxylierter C₈ bis C₁₂ Alkanolgemisch, die Komponente B ein mit 15 bis 30 AO-Einheiten alkoxyliertes C₁₄-C₂₀ Fettalkoholgemisch und die Komponente C ein mit 40 bis 100 AO-Einheiten alkoxyliertes C₁₄ bis C₂₀ Fettalkoholgemisch ist.
- Fettungsmittel zur Fettung von Leder umfassend ein oder mehrere, gegebenenfalls modifizierte, native fettende Substanzen und gegebenenfalls synthetische Fettungsmittel, Emulgatoren und gegebenenfalls Verdünnungsmittel, insbesondere Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Emulgatorzusammensetzung des Anspruchs 1 enthält.

5. Fettungsmittel gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Emulgatorzusammensetzung des Anspruchs 1 enthält und daß die Fettungskomponenten ein relativ hoch oxydiertes, relativ niedrig sulfitiertes Neutralöl umfassen.

6. Verwendung der Emulgatorzusammensetzung des Anspruchs 1 bei der Lederherstellung.

7. Verwendung der Emulgatorzusammensetzung des Anspruchs 1 zur Herstellung von Fettungsmitteln.

8. Verwendung der Emulgatorzusammensetzung des Anspruchs 1, in Kombination mit relativ hoch oxydierten, relativ niedrig sulfitierten Neutralölen, bei der Lederherstellung.

9. Verwendung der Emulgatorzusammensetzung des Anspruchs 1, in Kombination mit relativ hoch oxydierten, relativ niedrig sulfitierten Neutralölen, zur Herstellung von Fettungsmitteln.

10. Verfahren zur Fettung von Leder und Häuten durch Behandlung mit wäßrigen Flotten, die Fettungsmittel und Emulgatoren enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 25–75 Gew.-% der Fettungsmittel relativ hoch oxydierte, relativ niedrig sulfitierte Neutralöle sind und die Flotte 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 7,5 Gew.-% einer Emulgatorzusammensetzung des Anspruchs 1 enthält.

BEST AVAILABLE COPY